

(3)

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 20 744 A 1**

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 20 744.8
25. 5. 81
9. 12. 82

⑤ Int. Cl. 2:
C 11 D 3/12
C 11 D 3/33
C 01 B 33/26
C 02 F 1/42

DE 31 20 744 A 1

⑦ Anmelder:
Joh. A. Benckiser GmbH, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:
Klötzer, Eberhard, Dipl.-Chem. Dr., 6901 Dossenheim, DE;
Dankworth, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 6140 Bensheim, DE;
Ussat, Wolfgang, Dipl.-Chem., Dr., 6703 Limburgerhof, DE

Benckiser GmbH

⑤ **Abriebfestes Granulat auf Basis Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit in wäßriger Flotte**

Die Erfindung betrifft freifließende, abriebfeste Granulate auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit und leichtem Zerfall in wäßriger Flotte in das Alkalialuminiumsilikat mit der ursprünglich feinen Kornverteilung. Die Granulate bestehen aus wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und mindestens 5 Gew.% einer Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalisalz. Zusätzlich können die Granulate noch eine Hydroxyverbindung enthalten. Zur Herstellung der Granulate wird Alkalialuminiumsilikat-Slurry mit der Aminopolycarbonsäure und/oder dem Alkalisalz bzw. dem Gemisch mit der Hydroxyverbindung gemischt und sprühgetrocknet. Die Granulate werden als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln, Geschirrspülmitteln, Textilwaschmitteln und zur Wasserenthärtung eingesetzt. (31 20 744)

DE 31 20 744 A 1

3120744

JOHANN KISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFFEN/HEIN

6700 Ludwigshafen, 21.05.1981
TF/P-Dr.B-Pf - KS 724 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Freifließendes und abriebfestes Granulat auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat mit guter Dispergierbarkeit und hoher Zerfallsrate in wäßriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß es aus wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und mindestens 5 Gew. % einer Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalisalz besteht.
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminopolycarbonsäure Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure, N-(2 hydroxyäthyl)-Äthylendiamintriessigsäure und/oder deren Alkalisalz ist.
3. Granulat nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Gemische aus Aminopolycarbonsäuren und/oder deren Alkalisalzen enthält.
4. Granulat nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß es noch zusätzlich eine Hydroxyverbindung mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, mindestens einer Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder einer Aldehyd-, Keto- oder Alkoholgruppe enthält, wobei die Summe aus der Anzahl der Hydroxygruppen und Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder Aldehyd- oder Keto- oder Alkoholgruppe größer oder gleich 4 ist.

A4-D1

2

5. Granulat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyverbindung eine Carbonsäure, beispielsweise Gluconsäure, Citronensäure, Weinsäure und/oder deren Alkalisalz ist.
6. Granulat nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichts-Verhältnis der Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalisalz zur Hydroxyverbindung 9 : 1 bis 1 : 9, vorzugsweise 1 : 1 ist, und die Summe aus Aminopolycarbonsäure und/oder Alkalisalz und Hydroxyverbindung mindestens 5 % beträgt.
7. Granulat nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Restfeuchte (ausschließlich Kristallwasser) von nicht mehr als 4 % enthält.
8. Granulat nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus 70 - 95 Gew. % wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und 30 - 5 Gew. % Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen besteht.
9. Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat, dadurch gekennzeichnet, das man Alkalialuminiumsilikat-Slurry mit einer Aminopolycarbonsäure bzw. einem Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen nach Anspruch 1 - 8 vermischt und sprühtrocknet.

- 3 -

A4-D2

25.05.61

3120744

3

BENCKISER

JOH.A BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

10. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalialuminiumsilikat als Slurry mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 45 - 49 % mit mindestens 5 Gew. % (berechnet auf den Alkalialuminiumsilikat-Gehalt) einer Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen mischt, die Mischung auf 50 - 70 °C erwärmt und sprühtrocknet.
11. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 9 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch der Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen als konzentrierte wäßrige Lösung einsetzt.
12. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 9 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Slurry-Mischung gegebenenfalls mit Alkali auf einen pH-Wert > 9 einstellt.
13. Verfahren nach Anspruch 9 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sprühtrocknung in einem Sprühturm mit 1-Stoff-Düse durchführt.
14. Verwendung des Granulats nach Anspruch 1 - 13 als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln, Geschirrspülmitteln, Textilwaschmitteln und zur Wasserenthärtung.

- 4 -

A4-D3

25-05-81

3120744

4

BENCKISER

JOH. A. BENCKISER GMBH 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Abriebfestes Granulat auf Basis Alkalialuminiumsilikat
mit guter Dispergierbarkeit in wässriger Flotte.

Gegenstand der Erfindung ist ein abriebfestes, freiflie-
sendes Granulat auf Basis von wasserunlöslichem Alkalialu-
miniumsilikat mit guter Dispergierbarkeit und hoher Zer-
fallsrate in wässriger Flotte, dessen Herstellung und Ver-
wendung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln und zur Was-
serenthärtung.

Wasserunlösliches Alkalialuminiumsilikat wird als Ersatz
der Polyphosphate in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln
empfohlen. Bei Verwendung dieses Produktes haben sich je-
doch Schwierigkeiten ergeben. Alkalialuminiumsilikat ist
ein sehr feinpulvriges Produkt von mehlartigem Charakter,
das in Wasser sehr lange unbenetzt bleibt, wodurch die
Wirksamkeit verzögert eintritt und dadurch ein schlechtes
Waschergebnis erzielt wird. Auch tritt beim Mischen mit
weiteren Rezepturbestandteilen oder beim Konfektionieren
Staubbildung auf, wobei höhere Staubanteile meist gleich-
bedeutend sind mit schlechter Ausspülbarkeit aus der Do-
sierkammer.

Um Verklumpungen der Reiniger zu vermeiden und eine gute Aus-
spülbarkeit zu gewährleisten, werden die Reinigungsmittel
bzw. die Reinigerkomponenten meist in Granulatform einge-
setzt. Granulate auf Basis von wasserunlöslichem Alkali-
aluminiumsilikat sind jedoch nur dann brauchbar, wenn sie

- 5 -

A4-D4

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein

Benckiserplatz 1 - Postfach 210157 - Telefon (0621) 5903-1 - Telex 1464872
Telegramme Benckiser Ludwigshafen

10.41.6074 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Postfach Ludwigshafen, BRD 67004 67010, 67011, 67012
Telefon 51 1111, 51 1112, 51 1113, 51 1114, 51 1115, 51 1116, 51 1117, 51 1118, 51 1119, 51 1120, 51 1121, 51 1122, 51 1123, 51 1124, 51 1125, 51 1126, 51 1127, 51 1128, 51 1129, 51 1130, 51 1131, 51 1132, 51 1133, 51 1134, 51 1135, 51 1136, 51 1137, 51 1138, 51 1139, 51 1140, 51 1141, 51 1142, 51 1143, 51 1144, 51 1145, 51 1146, 51 1147, 51 1148, 51 1149, 51 1150, 51 1151, 51 1152, 51 1153, 51 1154, 51 1155, 51 1156, 51 1157, 51 1158, 51 1159, 51 1160, 51 1161, 51 1162, 51 1163, 51 1164, 51 1165, 51 1166, 51 1167, 51 1168, 51 1169, 51 1170, 51 1171, 51 1172, 51 1173, 51 1174, 51 1175, 51 1176, 51 1177, 51 1178, 51 1179, 51 1180, 51 1181, 51 1182, 51 1183, 51 1184, 51 1185, 51 1186, 51 1187, 51 1188, 51 1189, 51 1190, 51 1191, 51 1192, 51 1193, 51 1194, 51 1195, 51 1196, 51 1197, 51 1198, 51 1199, 51 1200, 51 1201, 51 1202, 51 1203, 51 1204, 51 1205, 51 1206, 51 1207, 51 1208, 51 1209, 51 1210, 51 1211, 51 1212, 51 1213, 51 1214, 51 1215, 51 1216, 51 1217, 51 1218, 51 1219, 51 1220, 51 1221, 51 1222, 51 1223, 51 1224, 51 1225, 51 1226, 51 1227, 51 1228, 51 1229, 51 1230, 51 1231, 51 1232, 51 1233, 51 1234, 51 1235, 51 1236, 51 1237, 51 1238, 51 1239, 51 1240, 51 1241, 51 1242, 51 1243, 51 1244, 51 1245, 51 1246, 51 1247, 51 1248, 51 1249, 51 1250, 51 1251, 51 1252, 51 1253, 51 1254, 51 1255, 51 1256, 51 1257, 51 1258, 51 1259, 51 1260, 51 1261, 51 1262, 51 1263, 51 1264, 51 1265, 51 1266, 51 1267, 51 1268, 51 1269, 51 1270, 51 1271, 51 1272, 51 1273, 51 1274, 51 1275, 51 1276, 51 1277, 51 1278, 51 1279, 51 1280, 51 1281, 51 1282, 51 1283, 51 1284, 51 1285, 51 1286, 51 1287, 51 1288, 51 1289, 51 1290, 51 1291, 51 1292, 51 1293, 51 1294, 51 1295, 51 1296, 51 1297, 51 1298, 51 1299, 51 1300, 51 1301, 51 1302, 51 1303, 51 1304, 51 1305, 51 1306, 51 1307, 51 1308, 51 1309, 51 1310, 51 1311, 51 1312, 51 1313, 51 1314, 51 1315, 51 1316, 51 1317, 51 1318, 51 1319, 51 1320, 51 1321, 51 1322, 51 1323, 51 1324, 51 1325, 51 1326, 51 1327, 51 1328, 51 1329, 51 1330, 51 1331, 51 1332, 51 1333, 51 1334, 51 1335, 51 1336, 51 1337, 51 1338, 51 1339, 51 1340, 51 1341, 51 1342, 51 1343, 51 1344, 51 1345, 51 1346, 51 1347, 51 1348, 51 1349, 51 1350, 51 1351, 51 1352, 51 1353, 51 1354, 51 1355, 51 1356, 51 1357, 51 1358, 51 1359, 51 1360, 51 1361, 51 1362, 51 1363, 51 1364, 51 1365, 51 1366, 51 1367, 51 1368, 51 1369, 51 1370, 51 1371, 51 1372, 51 1373, 51 1374, 51 1375, 51 1376, 51 1377, 51 1378, 51 1379, 51 1380, 51 1381, 51 1382, 51 1383, 51 1384, 51 1385, 51 1386, 51 1387, 51 1388, 51 1389, 51 1390, 51 1391, 51 1392, 51 1393, 51 1394, 51 1395, 51 1396, 51 1397, 51 1398, 51 1399, 51 1400, 51 1401, 51 1402, 51 1403, 51 1404, 51 1405, 51 1406, 51 1407, 51 1408, 51 1409, 51 1410, 51 1411, 51 1412, 51 1413, 51 1414, 51 1415, 51 1416, 51 1417, 51 1418, 51 1419, 51 1420, 51 1421, 51 1422, 51 1423, 51 1424, 51 1425, 51 1426, 51 1427, 51 1428, 51 1429, 51 1430, 51 1431, 51 1432, 51 1433, 51 1434, 51 1435, 51 1436, 51 1437, 51 1438, 51 1439, 51 1440, 51 1441, 51 1442, 51 1443, 51 1444, 51 1445, 51 1446, 51 1447, 51 1448, 51 1449, 51 1450, 51 1451, 51 1452, 51 1453, 51 1454, 51 1455, 51 1456, 51 1457, 51 1458, 51 1459, 51 1460, 51 1461, 51 1462, 51 1463, 51 1464, 51 1465, 51 1466, 51 1467, 51 1468, 51 1469, 51 1470, 51 1471, 51 1472, 51 1473, 51 1474, 51 1475, 51 1476, 51 1477, 51 1478, 51 1479, 51 1480, 51 1481, 51 1482, 51 1483, 51 1484, 51 1485, 51 1486, 51 1487, 51 1488, 51 1489, 51 1490, 51 1491, 51 1492, 51 1493, 51 1494, 51 1495, 51 1496, 51 1497, 51 1498, 51 1499, 51 1500, 51 1501, 51 1502, 51 1503, 51 1504, 51 1505, 51 1506, 51 1507, 51 1508, 51 1509, 51 1510, 51 1511, 51 1512, 51 1513, 51 1514, 51 1515, 51 1516, 51 1517, 51 1518, 51 1519, 51 1520, 51 1521, 51 1522, 51 1523, 51 1524, 51 1525, 51 1526, 51 1527, 51 1528, 51 1529, 51 1530, 51 1531, 51 1532, 51 1533, 51 1534, 51 1535, 51 1536, 51 1537, 51 1538, 51 1539, 51 1540, 51 1541, 51 1542, 51 1543, 51 1544, 51 1545, 51 1546, 51 1547, 51 1548, 51 1549, 51 1550, 51 1551, 51 1552, 51 1553, 51 1554, 51 1555, 51 1556, 51 1557, 51 1558, 51 1559, 51 1560, 51 1561, 51 1562, 51 1563, 51 1564, 51 1565, 51 1566, 51 1567, 51 1568, 51 1569, 51 1570, 51 1571, 51 1572, 51 1573, 51 1574, 51 1575, 51 1576, 51 1577, 51 1578, 51 1579, 51 1580, 51 1581, 51 1582, 51 1583, 51 1584, 51 1585, 51 1586, 51 1587, 51 1588, 51 1589, 51 1590, 51 1591, 51 1592, 51 1593, 51 1594, 51 1595, 51 1596, 51 1597, 51 1598, 51 1599, 51 1600, 51 1601, 51 1602, 51 1603, 51 1604, 51 1605, 51 1606, 51 1607, 51 1608, 51 1609, 51 1610, 51 1611, 51 1612, 51 1613, 51 1614, 51 1615, 51 1616, 51 1617, 51 1618, 51 1619, 51 1620, 51 1621, 51 1622, 51 1623, 51 1624, 51 1625, 51 1626, 51 1627, 51 1628, 51 1629, 51 1630, 51 1631, 51 1632, 51 1633, 51 1634, 51 1635, 51 1636, 51 1637, 51 1638, 51 1639, 51 1640, 51 1641, 51 1642, 51 1643, 51 1644, 51 1645, 51 1646, 51 1647, 51 1648, 51 1649, 51 1650, 51 1651, 51 1652, 51 1653, 51 1654, 51 1655, 51 1656, 51 1657, 51 1658, 51 1659, 51 1660, 51 1661, 51 1662, 51 1663, 51 1664, 51 1665, 51 1666, 51 1667, 51 1668, 51 1669, 51 1670, 51 1671, 51 1672, 51 1673, 51 1674, 51 1675, 51 1676, 51 1677, 51 1678, 51 1679, 51 1680, 51 1681, 51 1682, 51 1683, 51 1684, 51 1685, 51 1686, 51 1687, 51 1688, 51 1689, 51 1690, 51 1691, 51 1692, 51 1693, 51 1694, 51 1695, 51 1696, 51 1697, 51 1698, 51 1699, 51 1700, 51 1701, 51 1702, 51 1703, 51 1704, 51 1705, 51 1706, 51 1707, 51 1708, 51 1709, 51 1710, 51 1711, 51 1712, 51 1713, 51 1714, 51 1715, 51 1716, 51 1717, 51 1718, 51 1719, 51 1720, 51 1721, 51 1722, 51 1723, 51 1724, 51 1725, 51 1726, 51 1727, 51 1728, 51 1729, 51 1730, 51 1731, 51 1732, 51 1733, 51 1734, 51 1735, 51 1736, 51 1737, 51 1738, 51 1739, 51 1740, 51 1741, 51 1742, 51 1743, 51 1744, 51 1745, 51 1746, 51 1747, 51 1748, 51 1749, 51 1750, 51 1751, 51 1752, 51 1753, 51 1754, 51 1755, 51 1756, 51 1757, 51 1758, 51 1759, 51 1760, 51 1761, 51 1762, 51 1763, 51 1764, 51 1765, 51 1766, 51 1767, 51 1768, 51 1769, 51 1770, 51 1771, 51 1772, 51 1773, 51 1774, 51 1775, 51 1776, 51 1777, 51 1778, 51 1779, 51 1780, 51 1781, 51 1782, 51 1783, 51 1784, 51 1785, 51 1786, 51 1787, 51 1788, 51 1789, 51 1790, 51 1791, 51 1792, 51 1793, 51 1794, 51 1795, 51 1796, 51 1797, 51 1798, 51 1799, 51 1800, 51 1801, 51 1802, 51 1803, 51 1804, 51 1805, 51 1806, 51 1807, 51 1808, 51 1809, 51 1810, 51 1811, 51 1812, 51 1813, 51 1814, 51 1815, 51 1816, 51 1817, 51 1818, 51 1819, 51 1820, 51 1821, 51 1822, 51 1823, 51 1824, 51 1825, 51 1826, 51 1827, 51 1828, 51 1829, 51 1830, 51 1831, 51 1832, 51 1833, 51 1834, 51 1835, 51 1836, 51 1837, 51 1838, 51 1839, 51 1840, 51 1841, 51 1842, 51 1843, 51 1844, 51 1845, 51 1846, 51 1847, 51 1848, 51 1849, 51 1850, 51 1851, 51 1852, 51 1853, 51 1854, 51 1855, 51 1856, 51 1857, 51 1858, 51 1859, 51 1860, 51 1861, 51 1862, 51 1863, 51 1864, 51 1865, 51 1866, 51 1867, 51 1868, 51 1869, 51 1870, 51 1871, 51 1872, 51 1873, 51 1874, 51 1875, 51 1876, 51 1877, 51 1878, 51 1879, 51 1880, 51 1881, 51 1882, 51 1883, 51 1884, 51 1885, 51 1886, 51 1887, 51 1888, 51 1889, 51 1890, 51 1891, 51 1892, 51 1893, 51 1894, 51 1895, 51 1896, 51 1897, 51 1898, 51 1899, 51 1900, 51 1901, 51 1902, 51 1903, 51 1904, 51 1905, 51 1906, 51 1907, 51 1908, 51 1909, 51 1910, 51 1911, 51 1912, 51 1913, 51 1914, 51 1915, 51 1916, 51 1917, 51 1918, 51 1919, 51 1920, 51 1921, 51 1922, 51 1923, 51 1924, 51 1925, 51 1926, 51 1927, 51 1928, 51 1929, 51 1930, 51 1931, 51 1932, 51 1933, 51 1934, 51 1935, 51 1936, 51 1937, 51 1938, 51 1939, 51 1940, 51 1941, 51 1942, 51 1943, 51 1944, 51 1945, 51 1946, 51 1947, 51 1948, 51 1949, 51 1950, 51 1951, 51 1952, 51 1953, 51 1954, 51 1955, 51 1956, 51 1957, 51 1958, 51 1959, 51 1960, 51 1961, 51 1962, 51 1963, 51 1964, 51 1965, 51 1966, 51 1967, 51 1968, 51 1969, 51 1970, 51 1971, 51 1972, 51 1973, 51 1974, 51 1975, 51 1976, 51 1977, 51 1978, 51 1979, 51 1980, 51 1981, 51 1982, 51 1983, 51 1984, 51 1985, 51 1986, 51 1987, 51 1988, 51 1989, 51 1990, 51 1991, 51 1992, 51 1993, 51 1994, 51 1995, 51 1996, 51 1997, 51 1998, 51 1999, 51 2000, 51 2001, 51 2002, 51 2003, 51 2004, 51 2005, 51 2006, 51 2007, 51 2008, 51 2009, 51 2010, 51 2011, 51 2012, 51 2013, 51 2014, 51 2015, 51 2016, 51 2017, 51 2018, 51 2019, 51 2020, 51 2021, 51 2022, 51 2023, 51 2024, 51 2025, 51 2026, 51 2027, 51 2028, 51 2029, 51 2030, 51 2031, 51 2032, 51 2033, 51 2034, 51 2035, 51 2036, 51 2037, 51 2038, 51 2039, 51 2040, 51 2041, 51 2042, 51 2043, 51 2044, 51 2045, 51 2046, 51 2047, 51 2048, 51 2049, 51 2050, 51 2051, 51 2052, 51 2053, 51 2054, 51 2055, 51 2056, 51 2057, 51 2058, 51 2059, 51 2060, 51 2061, 51 2062, 51 2063, 51 2064, 51 2065, 51 2066, 51 2067, 51 2068, 51 2069, 51 2070, 51 2071, 51 2072, 51 2073, 51 2074, 51 2075, 51 2076, 51 2077, 51 2078, 51 2079, 51 2080, 51 2081, 51 2082, 51 2083, 51 2084, 51 2085, 51 2086, 51 2087, 51 2088, 51 2089, 51 2090, 51 2091, 51 2092, 51 2093, 51 2094, 51 2095, 51 2096, 51 2097, 51 2098, 51 2099, 51 2100, 51 2101, 51 2102, 51 2103, 51 2104, 51 2105, 51 2106, 51 2107, 51 2108, 51 2109, 51 2110, 51 2111, 51 2112, 51 2113, 51 2114, 51 2115, 51 2116, 51 2117, 51 2118, 51 2119, 51 2120, 51 2121, 51 2122, 51 2123, 51 2124, 51 2125, 51 2126, 51 2127, 51 2128, 51 2129, 51 2130, 51 2131, 51 2132, 51 2133, 51 2134, 51 2135, 51 2136, 51 2137, 51 2138, 51 2139, 51 2140, 51 2141, 51 2142, 51 2143, 51 2144, 51 2145, 51 2146, 51 2147, 51 2148, 51 2149, 51 2150, 51 2151, 51 2152, 51 2153, 51 2154, 51 2155, 51 2156, 51 2157, 51 2158, 51 2159, 51 2160, 51 2161, 51 2162, 51 2163, 51 2164, 51 2165, 51 2166, 51 2167, 51 2168, 51 2169, 51 2170, 51 2171, 51 2172, 51 2173, 51 2174, 51 2175, 51 2176, 51 2177, 51 2178, 51 2179, 51 2180, 51 2181, 51 2182, 51 2183, 51 2184, 51 2185, 51 2186, 51 2187, 51 2188, 51 2189, 51 2190, 51 2191, 51 2192, 51 2193, 51 2194, 51 2195, 51 2196, 51 2197, 51 2198, 51 2199, 51 2200, 51 2201, 51 2202, 51 2203, 51 2204, 51 2205, 51 2206, 51 2207, 51 2208, 51 2209, 51 2210, 51 2211, 51 2212, 51 2213, 51 2214, 51 2215, 51 2216, 51 2217, 51 2218, 51 2219, 51 2220, 51 2221, 51 2222, 51 2223, 51 2224, 51 2225, 51 2226, 51 2227, 51 2228, 51 2229, 51 2230, 51 2231, 51 2232, 51 2233, 51 2234, 51 2235, 51 2236, 51 2237, 51 2238, 51 2239, 51 2240, 51 2241, 51 2242, 51 2243, 51 2244, 51 2245, 51 2246, 51 2247, 51 2248, 51 2249, 51 2250, 51 2251, 51 2252, 51 2253, 51 2254, 51 2255, 51 2256, 51 2257, 51 2258, 51 2259, 51 2260, 51 2261, 51 2262, 51 2263, 51 2264, 51 2265, 51 2266, 51 2267, 51 2268, 51 2269, 51 2270, 51 2271, 51 2272, 51 2273, 51 2274, 51 2275, 51 2276, 51 2277, 51 2278, 51 2279, 51 2280, 51 2281, 51 2282, 51 2283, 51 2284, 51 2285, 51 2286, 51 2287, 51 2288, 51 2289, 51 2290, 51 2291, 51 2292, 51 2293, 51 2294, 51 2295, 51 2296, 51 2297, 51 2298, 51 2299, 51 2300, 51 2301, 51 2302, 51 2303, 51 2304, 51 2305, 51 2306, 51 2307, 51 2308, 51 2309, 51 2310, 51 2311, 51 2312, 51 2313, 51 2314, 51 2315, 51 2316, 51 2317, 51 2318, 51 2319, 51 2320, 51 2321, 51 2322, 51 2323, 51 2324, 51 2325, 51 2326, 51 2327, 51 2328, 51 2329, 51 2330, 51 2331, 51 2332, 51 2333, 51 2334, 51 2335, 51 2336, 51 2337, 51 2338, 51 2339, 51 2340, 51 2341, 51 2342, 51 2343, 51 2344, 51 2345, 51 2346, 51 2347, 51 2348, 51 2349, 51 2350, 51 2351, 51 2352, 51 2353, 51 2354, 51 2355, 51 2356, 51 2357, 51 2358, 51 2359, 51 2360, 51 2361, 51 236

- 724 -

in Wasser leicht zerfallen, dispergieren und wieder die ursprüngliche Verteilung eintritt, d.h. das Alkalialuminiumsilikat in den ursprünglich feinen Teilchen vorliegt. Es dürfen keine irreversiblen Alkalialuminiumsilikat-Agglomerate entstehen, die sich schwer ausspülen lassen und sich in den Geweben festsetzen. Außerdem muß das Austauschvermögen erhalten bleiben.

Es wurde schon versucht, die nachteiligen Eigenschaften des Alkalialuminiumsilikats zu verbessern. So ist es bekannt, die Benetzbarkeit des Alkalialuminiumsilikats zu erhöhen. Dazu wird das Alkalialuminiumsilikat mit einer wäßrigen Lösung eines hydrophilisierenden Agens wie Orthophosphorsäure oder Weinsäure vermischt oder das feste hydrophilisierende Agens feuchtem Alkalialuminiumsilikat zugegeben, die Mischung getrocknet und aufgemahlen. Die so erhaltenen Produkte besitzen zwar eine bessere Benetzbarkeit, doch sie neigen zur Staubbildung und führen bei Einsatz in automatischen Wasch- und Geschirrspülmaschinen oft nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Es bestand somit die Aufgabe, stabile, abriebfeste, nicht staubende, freifließende Granulate auf Basis Alkalialuminiumsilikat herzustellen, die die geschilderten Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein abriebfestes, freifließendes Granulat mit gutem Dispergiervermögen und hoher Zerfallsrate in wäßriger Lösung, bestehend aus wasserunlöslichem Al-

- 6 -

A4-D5

- 724 -

kalialuminiumsilikat und mindestens 5 Gew. % einer Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalisalz.

Bevorzugte Aminopolycarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze sind gemäß der Erfindung Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure.

Es sind auch Aminopolycarbonsäuren bzw. Alkali-Salze geeignet, bei denen eine oder mehrere der Carboxymethylgruppen durch einen anderen Rest ersetzt ist. Statt der Carboxymethylgruppe können beispielsweise folgende Gruppen vorhanden sein: Carboxyalkyl z.B. 1-Carboxyäthyl, 1-Carboxypropyl; 2-Hydroxyäthyl, 2-Mercaptoäthyl, Sulfomethyl, Sulfoäthyl, Alkyldicarbonsäuren wie z.B. Succinyl, Capryl, Adipyl; α -Carboxy- β -sulfoalkyl z.B. α -Carboxy- β -sulfoäthyl u.a.

Die Aminopolycarbonsäure kann auch ein Polyalkylen mit seitenständigen Iminodiessigsäuregruppen sein. Auch Gemische mehrerer Aminopolycarbonsäuren und/oder Alkalisalze können eingesetzt werden.

Zusätzlich können die Granulate der Erfindung noch eine Hydroxyverbindung mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, mindestens einer Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder einer Aldehyd-, Keto- oder Alkoholgruppe enthalten, wobei die Summe aus der Anzahl der Hydroxygruppen und Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylatgruppe und/oder Aldehyd- oder Keto- oder Alkoholgruppe größer oder gleich 4 ist.

- 7 -

A4-D6

3120744

JOH.A BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Die Hydroxyverbindung kann eine Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz sein. Eine bevorzugte Carbonsäure ist die Gluconsäure (Glucono- -lacton), Natriumgluconat oder die bei der fermentativen Herstellung der Gluconsäure anfallenden Gluconsäure und Natriumgluconat enthaltenden Lösungen.

Auch andere Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise Alkalisalze der Citronensäure und Weinsäure sind geeignet.

Hydroxyverbindungen gemäß der Erfindung sind weiter Zucker, Stärkehydrolysate wie wasserlösliche Stärke, Dextrine, Polyalkohol, beispielsweise Sorbit, Mannit.

Das Gewichtsverhältnis der Aminopolycarbonsäure zu der Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen kann 9 : 1 bis 1 : 9 vorzugsweise 1 : 1 betragen. Die Summe aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung soll mindestens 5 Gew. % betragen.

An wasserunlöslichem, ionenaustauschenden Alkalialuminiumsilikat kommen alle in der DE-OS 24 12 837 und DE-OS 25 10 741 genannten Silikate in Frage, vorzugsweise Alkalialuminiumsilikat wie Zeolith vom Typ A, X, Y mit einem Kristallwassergehalt von ca. 22%. Das Alkalialuminiumsilikat wird vorteilhaft in Form der im Handel erhältlichen wasserhaltigen mit ca. 4 % Nonionic stabilisierten, Alkalialuminiumsilikat-Suspension (Alumosilikat-Slurry) eingesetzt, die einen Wassergehalt (ausschließlich des Kristallwassers) von 45 - 49 % aufweist.

Es ist selbstverständlich auch möglich, einen nicht stabilisierten Alumosilikat-Slurry zu verwenden.

- 8 -

A4-D7

Sitz der Gesellschaft: L-6700 Ludwigshafen/Rhein

Hell 1024 Antigenen Ludwigshafen/Rhein
Postfach Ludwigshafen/Rhein 1356 670 61 / 545 1006

Benckiserplatz 1 · Postfach 21 01 67 · Telefon (06 21) 150-111 · Telex 016 48 72
Telegramme: Benckiser Ludwigshafen/Rhein

Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Kreibich
Hauptgeschäftsführer: Martin Grubert

- 724 -

Es hat sich gezeigt, daß Granulate bestehend aus 70 - 95 Gew. % wasserunlöslichem Alkalialuminiumsilikat und 30 - 5 Gew. % Amonopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen sehr gute Eigenschaften besitzen.

Die erfindungsgemäßen Granulate werden erhalten, indem man den Alkalialuminiumsilikat-Slurry mit der Aminopolycarbonsäure bzw. dem Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalzen mischt und sprühtrocknet. Der Alkalialuminiumsilikat-Slurry wird mit mindestens 5 Gew. % Aminopolycarbonsäure und/oder deren Alkalisalz bzw. Gemisch mit der Hydroxyverbindung (berechnet auf den Alkalialuminiumsilikat-Gehalt) innig vermischt. Die Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch mit der Hydroxyverbindung wird vorzugsweise als konzentrierte wäßrige Lösung zugegeben. Der erhaltenen Slurry muß einen deutlich alkalischen pH-Wert > 9 aufweisen. Gegebenenfalls muß der pH-Wert durch Zugabe von Alkali nachgestellt werden. Der Slurry wird auf 50 - 70 °C erwärmt und sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung wird in einem Sprühturm mit 1-Stoff-Düse durchgeführt. Es ist auch möglich, die Sprühtrocknung auf einem Sprühturm mit Zerstäuberscheibe oder 2-Stoff-Düse vorzunehmen.

Die erfindungsgemäßen Granulate besitzen eine große Abriebfestigkeit. Die vorteilhafte Festigkeit wird bei einer Restfeuchte (ausschließlich Kristallwasser) von nicht mehr als 4 % erhalten.

Besonders zeichnen sich die erfindungsgemäßen Granulate dadurch aus, daß sie beim Dispergieren in Wasser leicht zerfallen und das Alkalialuminiumsilikat wieder in den ursprüngli-

- 9 -

A4-D8

- 724 -

chen feinen Teilchen von einer Größe $< 25 \mu$ vorliegt. Eine Zusammenlagerung der Silikatteilchen zu irreversiblen Agglomeraten findet bei den erfindungsgemäßen Granulaten nicht statt.

Die erfindungsgemäßen Granulate sind vorzüglich für den Einsatz in Wasch-, Reinigungs- und Geschirrspülmitteln, Textilwaschmitteln oder in Waschhilfsmitteln, wie Enthärtungsmittel, geeignet. Sie können den übrigen Bestandteilen in Reinigern zugemischt werden, ohne daß Staubbildung auftritt. Die Mittel können in einfacher Verpackung über lange Zeiträume gelagert werden. Die Rieselfähigkeit bleibt erhalten und eine Entmischung findet nicht statt. Eine Verklumpung in den Dosierkammern der Wasch- und Geschirrspülmaschinen tritt nicht auf und eine gute Ausspülbarkeit ist gewährleistet.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1 - 6:

Ein Aluminiumsilikat-Slurry (Gehalt an Zeolith A 55 %) wurde mit der Aminopolycarbonsäure bzw. Gemisch aus Aminopolycarbonsäure und Hydroxyverbindung und/oder deren Alkalisalze gut gemischt und auf 50 - 70 °C erwärmt. 100 kg des Slurrys wurden pro Stunde in einem 18 m hohen Sprühturm von 2,5 m Ø mit 1-Stoff-Düse unter den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Bedingungen versprüht.

- 10 -

A4-D9

Tabelle 1
=====

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Zeolith A-Slurry	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg	150 kg
Zusatz von:						
Nitilotriacetat	20 kg		10 kg			
(40%ige Lösung)						
Äthylendiamintetraacetat		20 kg		10 kg		
(40%ige Lösung)						
Fermentationslösung aus						
Glucosäure 60 %			9 kg			
Nagluconat 40 %				9 kg		
60%ige Lösung ber. auf						
Natriumgluconat						
Diäthylentriaminpentaacetat					20 kg	
(40%ige Lösung)						
N-2 Hydroxyäthyl-äthylen-						20 kg
diamintriacetat						
(40%ige Lösung)						
% Anteil Zusatz	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
(TS bez. auf TS)						
pH-Wert Slurry	11,3	11,4	11,4	11,3	10,8	11,0
Zuluft-Temperatur	359	280	285	335	281	235
Abluft-Temperatur	149	143	145	141	145	125
Düsenvordruck	6 bar	6 bar	6 bar	7 bar	7 bar	8 bar
(1-Stoff-Düse)						
Schüttgewicht g/l	560	550	560	540	570	580
Restfeuchte	0 %	2,0 %	1,1 %	0,4 %	1,4 %	1,6 %
Produktaussehen Beispiel 1 - 6: festes Korn, rieselfähig, nicht staubend						

25.05.01

3120744

11

BENCKISER

JOH.A.BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Die ausgezeichnete hohe Zerfallsrate der erfindungsgemäßen Granulate in wäßriger Flotte wird in Tabelle 2 gezeigt.

Zur Bestimmung der Zerfallsrate wurden 2 l einer wäßrigen Waschflotte enthaltend jeweils das zu prüfende Granulat in einer Menge entsprechend 6 g des darin enthaltenen Alkalialuminiumsilikats und 14 g Tripolyphosphat hergestellt. Je 500 ml dieser Flotte wurden zur Simulation eines Waschvorganges auf 4 Launderometerbecher verteilt und mit je 490 ml Leitungswasser und 10 ml 2,5%ige Genapol T 110-Lösung versetzt. Anschließend wurden die Becher 15 Minuten bei 35 °C gedreht. Die wieder vereinte Prüflösung wurde dann über vorgewogene, in Rahmen gespannte Prüfsiebe (ca. 200 x 200 mm Nylongewebe) gegeben. Die Siebe wurden nach Spülen mit Wasser und Alkohol bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet und zurückgewogen.

Die jeweiligen Rückstände sind in Prozent, bezogen auf das vorhandene Alkalialuminiumsilikat (6 g), in der Tabelle 2 angegeben.

- 12 -

A4-D11

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein 1

Benckiserplatz 1 · Postfach 210167 · Telefon (0621) 1590-11 · Telex 0404872
Telegraphie Benckiser LudwigshafenHRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
Umsatzsteuer Ludwigshafen/Rhein 1956/67 Nr. 7 54510067Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Friedrich
Hauptgeschäftsführer: Martin Gamber

12

3120744

12

BENCKISER

JOH. A. BENCKISER GMBH · 6700 LUDWIGSHAFEN/RHEIN

- 724 -

Tabelle 2

Beispiel	% Rückstand auf den Sieben				Zerfallsrate < 25 µ
	100 µ	63 µ	40 µ	25 µ	

Alkalialuminium-
silikat

98 %

Beispiel 1	1,2	1,2	0,3	0,7	96,6 %
Beispiel 2	1,0	0,9	0,4	0,6	97,1 %
Beispiel 3	1,7	0,7	0,5	0,9	96,1 %
Beispiel 4	1,3	0,8	0,1	0,4	97,4 %
Beispiel 5	2,0	0,5	0,9	1,5	95,1 %
Beispiel 6	1,2	0,9	0,3	0,8	96,8 %

Die Abriebfestigkeit der erfindungsgemäßen Granulate wird in Tabelle 3 gezeigt.

Die Abriebfestigkeit ergibt sich durch Bestimmung der Korngrößenverteilung vor und nach einer Behandlung der Granulate mit verstärktem mechanischen Abrieb während dem Siebvorgang (Auf-
lage von freibeweglichen Nylonbürste auf den einzelnen Sieben).

- 13 -

A4-D12

Sitz der Gesellschaft: D-6700 Ludwigshafen/Rhein 1
 Benckiserplatz 1 · Postfach 21 01 67 · Telefon (0630) 15903-1 · Telex 1464872
 Telegramme Benckiser Ludwigshafen
 HRB 1024 Amtsgericht Ludwigshafen/Rhein
 Postfach Ludwigshafen/Rhein 1956 670 BLZ 545 1006
 Deutsche Bank Mainz 01411/6 BLZ 670 70 010
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Herbert Kriebich
 Hauptgeschäftsführer: Martin Gruber
 Geschäftsführer: Dr. Leo Heinlein · Gerhard Schmidt · Dr. Günther Schulz

- 724 -

1. Abriebfestigkeit

I. Prüfung der Korngrößenverteilung der Granulate durch Siebanalyse

Dabei wurden 100 g der Probe genau abgewogen und auf das Sieb der größten Maschenweite (1000 μ) eines genormten Prüfsiebsatzes DIN 4188 gegeben. Nach einer Siebdauer von 5 Minuten auf einer Vibrationsmaschine (Typ JEL) mit zwangsgesteuerter dreidimensionaler Siebbewegung wurden die Siebfractionen ausgewogen. Die Probenrückstände auf den Sieben wurden kumuliert gewogen, d.h. der jeweilige Siebrückstand wird erst nach Vereinigung mit dem folgenden feineren Rückstand ausgewogen.

II. Abriebfestigkeit

Nach Beendigung der Siebanalyse wurde die gesamte Probe noch einmal unter Zusatz von freibeweglichen Nylonbürsten auf allen Sieben einer Siebanalyse unterworfen. Die Abriebfestigkeit ergibt sich dabei aus dem direkten Vergleich der ersten mit der zweiten Siebanalyse.

- 14 -

A4-D13

14

- 14 -

Tabelle 3

=====

Siebanalyse nach DIN 4188 in Mikron

Beispiele	1000		500		250		125		80		80	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Beispiel 1	0,1	0,1	2,9	2,7	57,6	56,5	32,7	33,5	5,9	6,4	0,8	1,0
Beispiel 2	0	0,0	4,0	3,5	59,0	58,1	31,0	31,9	5,4	5,8	0,6	0,7
Beispiel 3	0,1	0,0	4,2	3,4	50,7	50,4	37,2	37,5	6,0	6,6	1,8	2,0
Beispiel 4	0,2	0,2	5,3	4,7	58,0	57,2	32,0	33,1	4,0	4,2	0,5	0,6
Beispiel 5	0,2	0,2	3,8	3,3	47,7	45,9	39,5	40,8	6,9	7,5	1,9	2,3
Beispiel 6	2,3	0,9	8,8	7,9	56,1	55,0	26,8	28,5	5,3	6,6	0,7	1,1

I = 1. Siebanalyse ohne Abriebfestigkeit

II = 2. Siebanalyse mit Abriebfestigkeit (Nylonbürste)

- 15 -

